

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-249640

(43)Date of publication of application : 05.10.1990

(51)Int.Cl.

B32B 15/08
// C08L 79/08

(21)Application number : 01-070445

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 24.03.1989

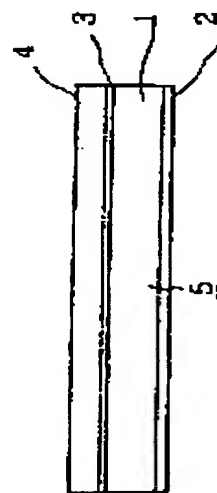
(72)Inventor : TAKABAYASHI SEIICHIRO
MITSUI KAZUAKI
YANO KENICHIRO

(54) METALLIZED FILM AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce industrially the metallized film with high adhesion by a method in which the layer of inorganic substance is provided on one surface of an aromatic polyimide film, and a metal-deposited layer is provided on the other surface thereof, and then metallic plating is applied thereonto.

CONSTITUTION: As the inorganic substance constituting the coating layer 2 of inorganic substance which has been provided on one surface of an aromatic polyimide film, metal oxide, noble metal, alkali earth metal and transition metal, etc., may be used, and especially the metal oxide such as silicon oxide is preferable. The metal-deposited layer 3 to be formed on the front surface of the film is formed by the physical and chemical process such as vacuum deposition by using the metal similar to that of the rear surface. The metal-plated layer 4 to be provided on the metal-deposited layer 3 is preferably a thick layer.



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-249640

⑤ Int.Cl.³
B 32 B 15/08
// C 08 L 79/08

識別記号 庁内整理番号
R 7310-4F

⑬ 公開 平成2年(1990)10月5日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 メタライズドフィルムおよびその製法

⑯ 特 願 平1-70445

⑰ 出 願 平1(1989)3月24日

⑱ 発 明 者 高 林 誠 一 郎 山口県宇部市大字小串1978番の10 宇部興産株式会社宇部
ケミカル工場内
⑱ 発 明 者 三 井 一 昭 山口県宇部市大字小串1978番の10 宇部興産株式会社宇部
ケミカル工場内
⑱ 発 明 者 矢 野 健 一 郎 東京都港区赤坂1丁目12番32号 宇部興産株式会社東京本
社内
⑲ 出 願 人 宇 部 興 産 株 式 会 社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号

明 細 書

1. 発明の名称

メタライズドフィルムおよびその製法

2. 特許請求の範囲

(1) 芳香族ポリイミドフィルムの片面に、無機物質のコーティング層または蒸着層が設けられており、また、該フィルムの他の面に金属蒸着層が設けられていて、さらに、その金属蒸着層の上に金属メッキ層が設けられていることを特徴とするメタライズドフィルム。

(2) 芳香族ポリイミドフィルムの片面に、無機物質のコーティング層または蒸着層を形成し、次いで、該フィルムの他の面に金属を直接に蒸着して薄い金属蒸着層を形成した後、さらに、その金属蒸着層上に金属メッキを施して金属メッキ層を形成することを特徴とするメタライズドフィルムの製法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、芳香族ポリイミドフィルムの片面

に無機物質層(コーティング層または蒸着層)が形成されており、そして、該フィルムの他の面に金属蒸着層と金属メッキ層とがこの順で形成されているメタライズドフィルムに係わるもの、並びに、芳香族ポリイミドフィルムの片面に無機物質をコーティングまたは蒸着し、次いで、該フィルムの他の面上に金属を薄く蒸着しそしてその金属蒸着層上に金属メッキを施すことによって、密着性の優れた前記のメタライズドフィルムを再現性よく製造する方法に係るものである。

この発明のメタライズドフィルムは、耐熱性の芳香族ポリイミドと、金属蒸着層および金属メッキ層との接着強度が充分に大きく、例えば、磁気テープ、フレキシブル回路基板、TABなどの種々の用途に実用的に利用することができる「フレキシブルなメタライズドフィルム」である。

(従来技術の説明)

従来、有機フィルム上へ金属層を形成するためのメタライジングの技術によって得られたメタライジングフィルムは、装飾的な金属光沢を生かし

特開平2-249640(2)

た金銀系に利用する用途、ガスバリアー性を生かした包装資材に使用する用途などに利用されることが、一般的であった。

一方、メタライズドフィルムは、最近、前述の用途に代わって、金属蒸着フィルムが有している電気的な特性を利用して、プリント配線基板などの電子部品材料の素材として用いられる用途にも拡大されてきている。

しかし、前記の公知のメタライズドフィルムは、一般的に、有機フィルム上へ、種々の金属を、蒸着法、スパッタリング法、イオンブレーティング法などの方法で蒸着することによって製造されるのである（例えば、特開昭54-141391号公報を参照）が、特に、公知の製造法で得られたメタライズド芳香族ポリイミドフィルムでは、該フィルムの表面と前記金属蒸着膜などの金属層との間の密着力（接着力）が必ずしも充分ではなく、高い信頼性を有する電子部品用の材料（例えば、プリント配線基板など）として、実用的に使用できるものではなかったのである。

ムの片面に、無機物質のコーティング層または蒸着層が設けられており、また、該フィルムの他の面に金属蒸着層が設けられていて、さらに、その金属蒸着層の上に金属メッキ層が設けられていることを特徴とするメタライズドフィルムに関するものであり、また、

本願の第2の発明は、芳香族ポリイミドフィルムの片面（裏側）に、無機物質のコーティング層または蒸着層を形成し、次いで、該フィルムの他の面（表側）に金属を直接に蒸着して薄い金属蒸着層を形成した後、さらに、その金属蒸着層上に金属メッキを施して肉厚の金属メッキ層を形成することを特徴とするメタライズドフィルムの製法に関する。

以下に、この発明について図面も参考にして、詳しく説明する。

第1図は、この発明のメタライズドフィルムの部分断面を示す断面図であり、第2図は、この発明の製法のプロセスを概略示すフロー図である。

この発明のメタライズドフィルムは、第1図に

前述の芳香族ポリイミドフィルムと金属層との間の密着力を改良するために、芳香族ポリイミドフィルムの表面を、コロナ処理、プラズマ処理などの電気物理的に表面処理する方法、あるいは、化学的に表面処理する方法によって、該フィルムの表面を粗面化するとか、反応性の官能基を導入するとかの手段が試みられていた。

しかし、前記の公知の手段を用いても、芳香族ポリイミドフィルムと金属蒸着層などの金属層との間の密着性を実用的な程度に充分に高くすることが極めて困難であった。

〔本発明の解決すべき問題点〕

この発明の目的は、芳香族ポリイミドフィルムと金属蒸着層などの金属層との間の密着性が、実用的な程度に充分に高いメタライズドフィルムを提供することであり、また、前述の高い密着性のメタライズドフィルムを工業的に製造することができる方法を提供することである。

〔問題点を解決するための手段〕

本願の第1の発明は、芳香族ポリイミドフィル

示すように、芳香族ポリイミドフィルム1、該フィルムの片面（裏側）の無機物質のコーティング層または蒸着層2、該フィルムの他の面（表側）の金属蒸着層3、および、その金属蒸着層3の上の金属メッキ層4からなるものである。

前記の芳香族ポリイミドフィルム1としては、芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とを重合・イミド化して得られる耐熱性の芳香族ポリイミド製のフィルムであればよい。

前記の芳香族テトラカルボン酸成分としては、例えば、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸などのビフェニルテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、ピロメリット酸、それらの酸二無水物、エステル化物、あるいは、それら酸類の混合物などを挙げることができる。

この発明では、前記テトラカルボン酸成分としては、例えば、ビフェニルテトラカルボン酸又はその酸二無水物を、主成分とする（特に50モル

特開平2-249640 (3)

%以上含有する、さらに好ましくは60~100モル%含有する)芳香族テトラカルボン酸成分であることが好ましく、また、前記テトラカルボン酸成分として、ビフェニルテトラカルボン酸又はその酸二無水物を40~95モル%、特に好ましくは50~90モル%含有し、および、ピロメリット酸又はその酸二無水物を5~60モル%、特に10~50モル%含有する芳香族テトラカルボン酸成分を好適に使用することができる。

前記の芳香族ジアミン成分としては、例えば、
(a) o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミンなどのフェニレンジアミン類、3,5-ジアミノ安息香酸、ジアミノピリジンなどの「芳香族環を一つ有する芳香族ジアミン化合物(約10~100モル%、特に20~100モル%、さらに好ましくは50~100モル%)と、

(b) 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテルなどのジアミノジフェニルエー

テル類、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,4'-ジアミノジフェニルメタンなどのジアミノジフェニルメタン類、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-アミノフェニル)プロパンなどのビス(アミノフェニル)プロパン類、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホンなどのジアミノジフェニルスルホン類などの「複数(特に2~3個)の芳香族環を有するジアミン化合物約50~95モル%、特に55~90モル%」と

からなる芳香族ジアミン成分が好ましい。

この発明では、フェニレンジアミン類を40~100モル%、特に好ましくは50~100モル%含有し、そして、前記の4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを0~50モル%含有する芳香族ジアミン成分を好適に使用することができる。

この発明において使用される芳香族ポリイミドフィルムとしては、ビフェニルテトラカルボン酸またはその酸二無水物を50モル%以上含有する

芳香族テトラカルボン酸成分と、フェニレンジアミン類を50~100モル%含有している芳香族ジアミン成分とを、略等モル(特に、両モノマー成分のモル比が9.5~1.05である範囲)使用して、有機極性溶媒中で重合(及びイミド化)して得られる芳香族ポリイミド(または芳香族ポリアミック酸)から形成された芳香族ポリイミド型フィルムが好適である。

前記の芳香族ポリイミドフィルム1は、例えば、その厚さが約5~200 μ m、特に10~150 μ mであることが好ましく、また、そのフィルムの二次転移温度が約250℃~400℃程度であるか実質的に二次転移温度を有していないものであり、しかも、熱分解開始温度が350~500℃の範囲内であってフィルムの耐熱性が高く、さらに、線膨張係数(0~300℃の温度範囲)が $0.5 \times 10^{-3} \sim 3.0 \times 10^{-3}$ cm/cm/℃程度であることが好ましい。

この発明のメタライズドフィルムにおいて、前記の芳香族ポリイミドフィルム1の片面(裏側)

に設けられている「均質な無機物質のコーティング層または蒸着層2」を形成している無機物質としては、例えば、 Al_2O_3 、 SnO_2 、 ZnO 、 SiO_2 、ITO、 TiO_2 、 In_2O_3 、 ZrO 、 MgO 、 BeO などの金属酸化物、チタネート系ポリマー、シリコン系又はケイ素系ポリマー、ジルコニア系ポリマーなどの無機質コーティング材料、あるいは、金、銀、銅などの貴金属、亜鉛などのアルカリ土類金属、白金、コバルト、ニッケルなどの遷移金属などのような蒸着可能な金属などを挙げることができ、特に、この発明のメタライズドフィルムでは、無機物質として酸化珪素などの金属酸化物が最も好適である。

前記の芳香族ポリイミドフィルムの片面(裏側)に設けられている「蒸着層2」の厚さは、約50~50000Å、特に500~20000Å程度である均質層であることが好ましく、また、前記フィルムの片面(裏側)に設けられている「コーティング層2」の厚さは、約0.01~50 μ m、特に0.1~20 μ m程度であることが好ましい。

特開平2-249640 (4)

そして、前記のメタライズドフィルムにおいては、前記の芳香族ポリイミドフィルム1の裏側に形成されている「薄い金属蒸着層3」は、前述の裏側に形成された蒸着層と同様に、例えば、金、銀、銅などの貴金属、亜鉛などのアルカリ土類金属、白金、コバルト、ニッケルなどの遷移金属などのような蒸着可能な金属などを使用して、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法などの物理化学的な方法で形成された薄い層であればよい。そして、その薄い金属蒸着層3の厚さは、約100～50000Å、特に500～20000Å程度であることが好ましい。

さらに、前記のメタライズドフィルムにおいては、前記芳香族ポリイミドフィルム1の裏側の「薄い金属蒸着層3」の上に、直接に設けられている「金属メッキ層4」は、例えば、銅、ニッケル、クロム、亜鉛、カドニウム、スズ、鉛、金、銀、コバルト、アンチモン、ビスマス、ヒ素などの金属からなる層であり、化学メッキ法、電気メッキ法などのメッキ法で形成されている肉厚の層

であり、その厚さが、約1～100μm、特に2～50μm程度であることが好ましい。

この発明のメタライズドフィルムの製法では、第2図の(1)に示すように、まず、前記芳香族ポリイミドフィルム1の片面(裏側)に、無機物質の分散液を塗布し乾燥するコーティング法によって無機物質のコーティング層2を形成するか、あるいは、真空蒸着法、スパッタリング法などの蒸着法によって無機物質の蒸着層2を形成するのである。

この発明の製法においては、第2図の(2)に示すように、次いで、前述の裏側に無機物質のコーティング層または蒸着層が形成されている芳香族ポリイミドフィルム1の他の面(表側)に、貴金属、アルカリ土類金属、遷移金属などの金属を、真空蒸着法、スパッタリング法などの物理化学的な蒸着法によって蒸着して、薄い金属蒸着層3を形成した後、さらに、第2図の(3)に示すように、その金属蒸着層3の上に、化学メッキ法、電気メッキ法などによって金属メッキを施して、肉厚の金属

メッキ層4を形成することによって、メタライズドフィルム5を製造するのである。

前記の真空蒸着法において、金属、金属酸化物などの蒸発の加熱源としては、抵抗フィラメント、高周波誘導、電子ビーム、レーザー光ヒーターなどを挙げることができる。

また、前記の真空蒸着法において、真空度が、 10^{-2} ～ 10^{-7} Torr程度であり、蒸着速度が50～5000Å/秒程度であって、さらに、蒸着基板の温度が200～600℃程度であることが好ましい。

前記のスパッタリング法において、特にRFマグネットスパッタリング法が好適であり、その際の真空度が1Torr以下、特に 10^{-2} ～ 10^{-5} Torr程度であり、基板温度が200～450℃であって、その層の形成速度が0.5～500Å/秒程度であることが好ましい。

前記の金属メッキ法としては、例えば、金属イオンを含む溶液中へ、メッキする製品を陰極として浸漬し、これと向い合わせて陽極を浸漬し、直

流を流すことにより、金属被覆層を析出させ形成する電気メッキ法、あるいは、金属塩溶液中の金属イオンを置換反応または酸化還元反応により金属被覆層を析出させ形成する化学メッキ法などの金属メッキ法を挙げることができる。

そして、その金属メッキ条件としては、例えば、電気メッキの場合には、酸性浴の浴組成が、硫酸銅200～300g/l、硫酸30～90g/l、および光沢剤少量であり、そして、メッキ操作条件として、温度20～30℃、陰極電流密度2～8A/dm²、空気攪拌、陰極効率95～100%、陽極/陰極面積比1:1、陰極がロール銅、常時流通、電圧6V以下の条件であることが好ましい。

〔実施例〕

以下に、この発明の実施例、比較例を示し、この発明をさらに詳しく説明する。

実施例1

3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水

特開平2-249640(5)

物と p -フェニレンジアミンとを等モル使用して重合によって得られた芳香族ポリアミッド酸溶液を使用して製膜して得られた芳香族ポリイミドフィルム(厚さ: $25\mu\text{m}$)の片面(裏側)に、下記の条件の「電子ビーム加熱手段を用いる真空蒸着法」により、酸化マグネシウム(MgO)を蒸着して、 MgO の蒸着層(厚さ: 2000\AA)を全面的に直接に形成した。

そして、「前記の裏側に MgO の蒸着層が形成されている前記芳香族ポリイミドフィルム」の他の面(表側)に、「前述の高周波誘導加熱手段を用いる真空蒸着法」により、銅の蒸着層(厚さ: 5000\AA)を全面的に直接に形成した。

前記の真空蒸着法の条件としては、真空度を約 $10^{-4}\sim 10^{-5}\text{Torr}$ 程度であり、蒸着速度を $200\text{\AA}/\text{秒}$ とし、さらに、蒸着膜厚を 5000\AA となる条件で行った。

最後に、「表側に銅の蒸着層が設けられている前記芳香族ポリイミドフィルム」の銅蒸着層の上に、下記の条件の電気銅メッキによって、肉厚の

銅メッキ層(厚さ: $20\mu\text{m}$)を形成して、メタライズドフィルムを製造した。

前記の電気銅メッキ法の条件としては、浴組成が、硫酸銅 $250\text{g}/\text{L}$ 、硫酸 $60\text{g}/\text{L}$ 、および光沢剤少量からなり、このメッキ操作条件としては、温度が 250°C であり、陰極電流密度が $4\text{A}/\text{dm}^2$ であって、陽極/陰極面積比を $1:1$ とし、電圧を 5V とする操作条件で、空気攪拌および常時濾過をしながら行った。

測定規格「IPC-TM-650におけるmethod 2.4.9」によって、前述の実施例1で形成された銅蒸着層が設けられた芳香族ポリイミドフィルム(銅メッキ前のフィルム)における銅蒸着層のピール強度(T-剥離)、および、前述の実施例1で製造された最終製品のメタライズドフィルムにおける銅メッキ層のピール強度(90°剥離)を、それぞれ測定した。それらの結果を第1表に示す。

実施例2

酸化珪素(SiO_2)を蒸着して、 SiO_2 の

蒸着層(厚さ: 5000\AA)を全面的に直接に形成したほかは、実施例1と同様にして、メタライズドフィルムを形成した。

銅蒸着層のみを設けた芳香族ポリイミドフィルム(銅メッキ前のフィルム)、および、メタライズドフィルムについて、実施例1と同様の測定法で、銅蒸着層、または、銅メッキ層のピール強度をそれぞれ測定した。それらの結果を第1表に示す。

実施例3

真空蒸着法による銅蒸着層の形成を2回行って、二層の銅蒸着層($0.6\mu\text{m}$)を形成したほかは、実施例2と同様にして、メタライズドフィルムを形成した。

銅蒸着層のみを設けた芳香族ポリイミドフィルム(銅メッキ前のフィルム)、および、メタライズドフィルムについて、実施例1と同様の測定法で、銅蒸着層または銅メッキ層のピール強度をそれぞれ測定した。それらの結果を第1表に示す。

比較例1

実施例1で使用した芳香族ポリイミドフィルムの片面(裏側)に MgO の蒸着層をまったく形成せずに、実施例1と同様にして、前記フィルムの他の面(表側)に銅の蒸着層(厚さ: 5000\AA)を全面的に直接に形成し、次いで、肉厚の銅メッキ層(厚さ: $20\mu\text{m}$)を形成して、メタライズドフィルムを製造した。

銅蒸着層のみを設けた芳香族ポリイミドフィルム(銅メッキ前のフィルム)、メタライズドフィルムについて、実施例1と同様の測定法で、銅蒸着層、または、銅メッキ層のピール強度をそれぞれ測定した。それらの結果を第1表に示す。

比較例2

実施例3で使用した芳香族ポリイミドフィルムの片面(裏側)に SiO_2 の蒸着層をまったく形成せずに実施例3と同様にして、前記フィルムの他の面(表側)に銅の蒸着層の形成を2回行い、蒸着層(厚さ: 6000\AA)を形成し、次いで、肉厚の銅メッキ層(厚さ: $20\mu\text{m}$)を形成して、メタライズドフィルムを製造した。

特開平2-249640 (6)

第 1 表

	ピール強度 (kg/cm)	
	銅メッキ前の フィルム (銅蒸着層)	メタライズド フィルム (銅メッキ層)
実施例 1	0.40	1.70
実施例 2	0.35	1.55
実施例 3	0.30	1.15
比較例 1	0.20	0.50
比較例 2	0.16	0.20
実施例 4	0.50	2.00

〔本発明の作用効果〕

この発明のメタライズドフィルムは、芳香族ポリイミドフィルムの裏側に無機物質の蒸着層を有しており、該フィルムの表側に薄い金属蒸着層および肉厚の金属メッキ層が形成されているメタライズドフィルムであり、金属メッキ層が極めて高い接着強度で薄い金属蒸着層を介して芳香族ポリイミドフィルムに接着されているものである。

そして、この発明の製法は、前記のメタライズ

前記メタライズドフィルムについて、実施例 1 と同様の測定法で、銅蒸着層、または、銅メッキ層のピール強度をそれぞれ測定した。それらの結果を第 1 表に示す。

実施例 4

3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物およびピロメリット酸二無水物（モル比が 5 : 5 である。）と、パラフェニレンジアミンおよび 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル（モル比が 7 : 3）とを略当モル使用して、重合することによって得られたポリアミック酸溶液を、製膜用のドーブ液として用いて芳香族ポリイミドフィルムを製造した。

前述の芳香族ポリイミドフィルムを使用したほかは、実施例 2 と同様にしてメタライズドフィルムを形成した。

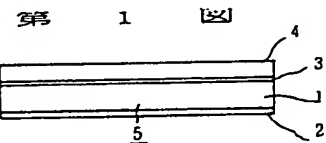
このメタライズドフィルムのピール強度などを実施例 1 と同様にして測定し、その結果を第 1 表に示す。

ドフィルムを再現性よく工業的に製造することができる。すなわち、この発明の方法によれば、芳香族ポリイミドフィルムの片面にまず無機物質を蒸着することにより、該フィルムの他の面に形成される金属蒸着層および金属メッキ層とポリイミドフィルムとの密着性、接着性が改善されたのである。

4. 図面の簡単な説明

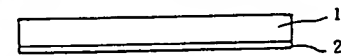
第 1 図は、この発明のメタライズドフィルムの部分断面を示す断面図であり、第 2 図は、この発明の製法のプロセスを概略示すフロー図である。
1 : 芳香族ポリイミドフィルム、2 : 無機物質の蒸着層、3 : 金属蒸着層、4 : 金属メッキ層。

特許出願人 宇部興産株式会社

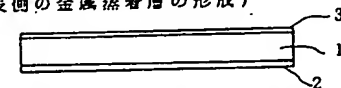


第 2 図

(1) (裏側のコーティング層又は蒸着層の形成)



(2) (表側の金属蒸着層の形成)



(3) (金属蒸着層上の金属メッキ層の形成)

